



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Patentschrift

## DE 100 62 062 C 1

⑮ Int. Cl. 7:

G 01 N 27/403

G 01 N 27/416

DE 100 62 062 C 1

⑯ Aktenzeichen: 100 62 062.0-52  
 ⑯ Anmeldetag: 13. 12. 2000  
 ⑯ Offenlegungstag: -  
 ⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 28. 2. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

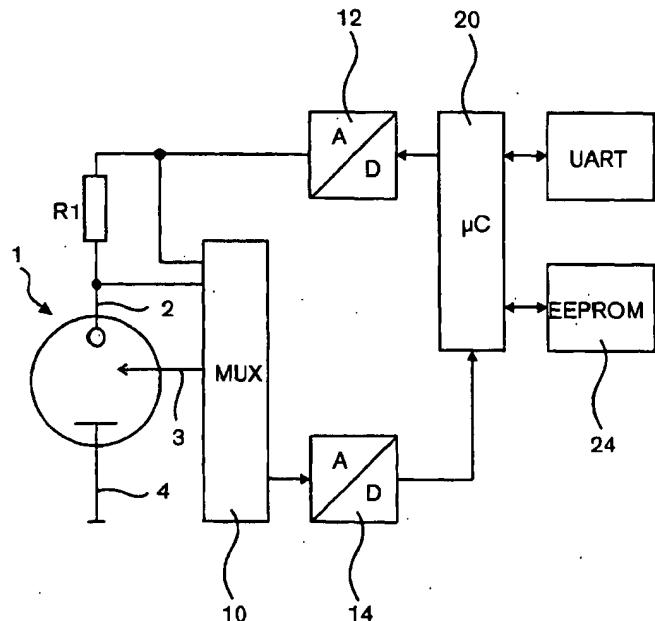
⑰ Patentinhaber:  
 Drägerwerk AG, 23558 Lübeck, DE

⑰ Erfinder:  
 Beckmann, Udo, 23617 Stockelsdorf, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
 DE 38 09 247 C2  
 DE 197 34 888 A1  
 US 58 06 517 A  
 EP 03 33 246 B1  
 EP 02 86 084 B1

⑯ Elektrochemischer Sensor

⑯ Die Erfindung betrifft einen digitalen elektrochemischen Sensor, mit einer Sensorelektrodenanordnung (1-4), einer auf einem Chip integrierten Betriebselektronik zum Betreiben der Sensorelektrodenanordnung (1-4) und zur Aufbereitung davon empfangener elektrischer Signale, wobei die Betriebselektronik eine Potentiostatschaltung umfasst, und mit einem Mikroprozessor (20), der die von der Betriebselektronik aufbereiteten Signale aufnimmt und weiterverarbeitet. Um einen elektrochemischen Sensor zu schaffen, der bei Installation und im Betrieb einfacher und mit höherer Präzision zu betreiben ist, ist gemäß der Erfindung vorgesehen, dass die Potentiostatschaltung als digitale Schaltung aufgebaut ist, deren Reglerfunktion von dem Mikroprozessor (20) gesteuert wird, und dass der Mikroprozessor (20) ebenfalls auf dem Chip der Betriebselektronik integriert ist.



DE 100 62 062 C 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen elektrochemischen Sensor mit einer Sensorelektrodenanordnung, einer auf einem Chip integrierten Betriebselektronik zum Betreiben der Sensorelektrodenanordnung und zur Aufbereitung der davon aufgenommenen elektrischen Signale, wobei die Betriebselektronik eine Potentiostatschaltung umfasst, und mit einem Mikroprozessor, der die von der Betriebselektronik aufbereiteten Signale aufnimmt und weiterverarbeitet.

[0002] Aus DE 38 09 247 C2 ist eine Vorrichtung zur Ausführung eines Verfahrens zur elektrischen Messung der Konzentration von Säuren, insbesondere zur Überwachung des Ladezustandes einer wiederaufladbaren Säurebatterie, bekannt geworden, welche eine spezielle Messelektrode aufweist, die mit einem Potentiostaten bzw. Galvanostaten verbunden ist und über einen D/A-Wandler von einem Rechner gesteuert wird.

[0003] Aus der EP 0 333 246 B1 geht eine eine Potentiostatschaltung und einen Mikroprozessor aufweisende elektrochemische Sensoranordnung hervor mit einer Vielzahl von Elektroden in Form von Bereichen einer Metall enthaltenden Lage auf einem Isoliersubstrat, wobei einer der Elektrodenbereiche von einem porösen, direkt darüber liegenden Isolator bedeckt ist.

[0004] Eine weitere elektrochemische Messanordnung wird in EP 0 286 084 B1 beschrieben, wobei eine Elektrodenanordnung mit einem Potentiostaten verbunden ist sowie über einen Multiplexer mit einer parallelen Schnittstelle des mit dem Potentiostaten verbundenen Mikroprozessors.

[0005] Die in US 5,806,517 offenbare elektrochemische Messanordnung wird für medizinisch-neurologische Untersuchungen eingesetzt und weist eine Referenzelektrode mit aufgeprägten Signalen und eine Messelektrode auf, die über eine Potentiostatschaltung mit einem Rechner zur Auswertung der Messsignale mit hoher Zeitauflösung verfügt.

[0006] In der Arbeitssicherheit, Medizintechnik, Prozessmesstechnik, Umweltanalytik usw. werden häufig elektrochemische Sensoren eingesetzt. Solche Sensoren haben Elektrodenanordnungen mit zwei, drei oder mehr Elektroden, die als Hilfselektrode, Bezugselektrode und Arbeitselektrode(n) bezeichnet werden. Beim 2-Elektroden-Sensor entfällt die Bezugselektrode, und die Hilfselektrode wird als Gegenelektrode bezeichnet. Zum Betrieb dieser Sensoren wird ein sogenannter Potentiostat benötigt. Dieser Potentiostat regelt die Potentialdifferenz zwischen der Bezugselektrode und der/den Arbeitselektroden auf einen vorgegebenen Wert. Das Messsignal, das von der zu messenden Stoffkonzentration abhängt, wird aus dem Strom der Arbeitselektrode(n) abgeleitet. Somit hat der Potentiostat auch die Funktion, den Strom in diesen Arbeitselektroden zu messen.

[0007] Ein elektrochemischer Sensor der eingangs genannten Art ist aus DE 197 24 888 A1 bekannt, worin ein elektrochemischer Gassensor beschrieben ist, der eine Sensorelektrodenanordnung aufweist, der mit einer Betriebselektronik, die auf einem Chip integriert ist, verbunden ist, wobei die Betriebselektronik mit einem separaten, von dem eigentlichen Sensor entfernten Mikroprozessor kommuniziert. Bei diesem bekannten Sensor ist auf dem Chip auch eine Potentiostatschaltung untergebracht, die eine analoge Reglerschaltung umfasst. Eine typische analoge Potentiostatschaltung ist in Fig. 3 der vorliegenden Anmeldung dargestellt. Solche Potentiostatschaltungen neigen bei einigen Sensoren zum Schwingen oder regeln die Potentialdifferenz zwischen den Arbeits- und Bezugselektroden nicht mit optimalem Zeitverhalten. Ferner können Sensoralterungseffekte die Regelung instabil werden lassen. Dies liegt daran, dass

die Regelungsparameter durch die Dimensionierung der elektrischen Schaltungselemente, wie beispielsweise in Fig. 3 gezeigt, bestimmt werden. Insofern können Änderungen an den durch solche Schaltungen definierten festen Reglerparametern nur durch hardwaremäßige Änderungen an den elektronischen Schaltungselementen vorgenommen werden, was praktisch einen so erheblichen Aufwand bedeutet, dass solche Änderungen nicht praktikabel sind.

[0008] Ein generelles Problem vieler elektrochemischer Sensoren besteht darin, dass die sehr empfindlichen Elektrodenanordnungen oft nur sehr kleine Signale mit Messströmen in der Größenordnung von wenigen Nanoampere liefern. Durch die in vielen Anwendungsbereichen vorgeschriebenen niedrigen Grenzwerte, auf die ein Sensor mit hoher Zuverlässigkeit ansprechen soll, wird sich das Problem sehr kleiner elektrischer Sensorsignale in Zukunft noch verschärfen, da in vielen Bereichen die Grenzwerte der zu messenden Größen durch strenge Vorschriften eher abgesenkt werden. Die Auswertung von elektrischen Sensorsignalen mit Messströmen im Nanoampere-Bereich erfordert sehr sensible elektrische Schaltungen zur Aufbereitung und Weiterverarbeitung, die aufgrund ihrer hohen Sensitivität zwangsläufig auch anfällig für Beeinflussungen durch elektromagnetische Störungen sind. Bei dem Sensor der eingangs genannten Art wird dieses Problem insoweit angegangen, als alle Schaltungen der Betriebselektronik auf einem Chip integriert werden, so dass nur digitale Signale von dem Chip zum Mikroprozessor und umgekehrt weitergeleitet werden müssen, wobei die digitale Kommunikation mit dem Mikroprozessor eine geringere Störanfälligkeit hat. Gleichwohl ist das Messsignal, das von der Potentiostatschaltung abgenommen wird, ein analoges Signal, das anschließend zur Weiterverarbeitung an nachfolgende Schaltungen der Betriebselektronik weitergegeben wird, in diesem ersten Stadium störanfällig.

[0009] Bei neueren Sensoren wird oft ein elektronischer Speicher (EEPROM) integriert, um Sensordaten wie Sensorsortyp, Potentiale, Kalibrationskoeffizienten usw., zu speichern und der Betriebselektronik zur Verfügung zu stellen.

[0010] Zur Überwachung einer größeren Fläche, z. B. auf einem Firmengelände, werden mehrere Messköpfe mit jeweils einem Sensor verteilt platziert. Damit wird natürlich auch für jeden Sensor eine eigene Betriebselektronik benötigt, die zusammen mit der Sensorelektrodenanordnung in dem Messkopf untergebracht ist. Die Übertragung der Messwerte und die Spannungsversorgung der Messköpfe erfolgt über ein sternförmiges Leitungsnetz zu und von einer zentralen Stelle. Bei solchen Aufbauten muss eine Vielzahl von Messköpfen installiert und betrieben werden, was insbesondere im Hinblick darauf, dass, wie oben beschrieben, Sensoralterungseffekte oder andere Veränderungen bei einzelnen Sensoren auftreten und entsprechende Korrekturen erfordern können, einen hohen Installations- und Wartungsaufwand bedeutet.

[0011] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen elektrochemischen Sensor zu schaffen, der bei Installation und im Betrieb einfacher und mit höherer Präzision zu betreiben ist.

[0012] Zur Lösung dieser Aufgabe dienen die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 in Verbindung mit dessen Oberbegriff. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0013] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Potentiostatschaltung als digitale Reglerschaltung aufgebaut, deren Funktion von dem Mikroprozessor abhängig ist. Ferner ist der Mikroprozessor, zusammen mit der Potentiostatschaltung und weiteren Schaltungen ebenfalls auf dem Chip der Betriebselektronik integriert.

[0014] Schaltungen, die von einem Prozessor zur Ausführung einer Reglerfunktion digital gesteuert werden, sind in anderen Anwendungsgebieten an sich bekannt. Daher wird hier auf eine nähere Beschreibung digitaler Regler verzichtet.

[0015] Bei bekannten Sensoren der eingangs genannten Art wäre der Einsatz eines digitalen Reglers für die Potentiostatschaltung nicht in Frage gekommen, da der externe Mikroprozessor, der Bestandteil des digitalen Reglers ist, aufgrund seiner Entfernung von der Betriebselektronik zu relativ starken Störungen der sehr empfindlichen Messsignale führen würde.

[0016] Durch die erfundungsgemäße Kombination, nämlich einerseits die Potentiostatschaltung als digitale Reglerschaltung auszuführen und andererseits den Mikroprozessor ebenfalls auf dem Chip der Betriebselektronik zu integrieren, wird es ermöglicht, die digitale Potentiostatschaltung zu realisieren, ohne dass dies zu einer störenden Beeinträchtigung der empfindlichen Messsignale führt. Der Einsatz einer digitalen Potentiostatschaltung bringt verschiedene Vorteile mit sich. Dadurch ist es nämlich möglich, dass sich der die Reglerfunktion steuernde Mikroprozessor mit seinem Regelalgorithmus an Veränderungen anpasst, beispielsweise an durch Alterungsprozesse verursachte Veränderungen des Sensors, so dass stets eine sich optimal anpassende Reglerfunktion realisiert werden kann. Ferner ist es möglich, dass der Mikroprozessor den Sensor betreffende Daten von einem ebenfalls vorhandenen Festspeicher einliest, z. B. Sensorsortyp, Betriebspotentiale, Kalibrationskonstanten usw., die ebenfalls als Eingangsparameter in den Regelalgorithmus der digitalen Potentiostatschaltung eingehen können, was eine unmittelbare Anpassung der Reglerfunktion an den jeweiligen Sensor ermöglicht.

[0017] Ferner wird durch die Erfahrung eine weitere Miniaturisierung der Sensormessköpfe möglich, da der Mikroprozessor nicht mehr als externes Bauteil vorgesehen ist.

[0018] Ferner lässt sich der Installationsaufwand bei Systemen mit einer Vielzahl von Messköpfen reduzieren, da man eine digitale Schnittstelle als Bussystem ausführen kann, was insbesondere bei verteilten Systemen mit einer Vielzahl von Messköpfen von Vorteil ist.

[0019] Auf dem Chip des elektrochemischen Sensors können mithin ein elektronischer Speicher, ein Mikrocomputer, eine digitale Schnittstelle, ein Multiplexer, ein Analog/Digital-Wandler und ein Digital/Analog-Wandler integriert sein. Weitere analoge elektronische Schaltungen für die Potentiostatschaltung werden nicht benötigt.

[0020] Durch diese Komponentenreduktion und ihre kompakte Anordnung auf einem Chip werden der benötigte Platzbedarf und die Herstellungskosten des Sensors reduziert. Somit können auch räumlich beengte Bereiche, z. B. in Prozessanlagen, günstiger oder überhaupt erst überwacht werden.

[0021] Bedingt durch die integrierte Anordnung dieser Komponenten, insbesondere von Mikroprozessor und digitalen Potentiostatschaltungselementen, bietet sich überhaupt erst die Möglichkeit die Potentiostatschaltung digital auszulegen, d. h. einen digitalen Regler zu realisieren. Bei geeignetem Regelalgorithmus, der in dem Mikroprozessor implementiert ist, wird die Potentialdifferenz zwischen den Arbeitselektroden und der Bezugselektrode auf einem vorgegebenen Wert erhalten. Die Regelparameter für die digitale Potentiostatschaltung können in einem elektronischen Speicher bereitgehalten werden. Eine alternative Ausführungsform sieht vor, dass der Regelalgorithmus so ausgelegt ist, dass die Regelparameter bei Inbetriebnahme des Sensors selbsttätig erfasst und eingestellt werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch Messen der Sensorparameter, die Re-

gelparameter angepasst werden. Dies kann auch in fest vorgegebenen Intervallen wiederholt werden oder durch ein bestimmtes Ereignis ausgelöst werden.

[0022] Die Erfahrung wird im Folgenden anhand von 5 Ausführungsbeispielen in den Zeichnungen erläutert, in denen:

[0023] Fig. 1 ein schematisches Blockdiagramm eines digitalen elektrochemischen Sensors zeigt;

[0024] Fig. 2 eine detailliertere Ausführungsform von 10 Betriebselektronik und Mikroprozessor als Blockschaltbild zeigt; und

[0025] Fig. 3 eine Prinzipdarstellung einer analogen Potentiostatschaltung für einen 3-Elektrodensensor aus dem Stand der Technik zeigt.

[0026] Fig. 3 zeigt das Prinzipschaltbild einer analogen Potentiostatschaltung für einen 3-Elektrodensensor aus dem Stand der Technik. Die Elektrodenanordnung des Sensors weist eine Arbeitselektrode 2, eine Bezugselektrode 3 und eine Hilfselektrode 4 auf. Wie ersichtlich, dienen hier Operationsverstärker zum Aufbau des Regelkreises zur Einstellung der Spannungsdifferenz und zum Auslesen des Messsignals, das somit als analoges Signal ausgegeben wird.

[0027] Demgegenüber zeigt Fig. 1 das Blockschaltbild eines Sensors, bei dem der Mikroprozessor in die Betriebs-

25 elektronik integriert ist und die Potentiostatschaltung als digitale Regelschaltung aufgebaut ist. An die Sensorelektrodenanordnung 1 mit Arbeitselektrode 2, Bezugselektrode 3 und Hilfselektrode 4 schließt sich ein Multiplexer 10 an, der die Messsignale über einen Analog/Digital-Wandler 14 an

30 den Mikroprozessor 20 weiterleitet. Ferner ist der Mikroprozessor 20 mit einem Digital/Analog-Wandler 12 verbunden, der ein Analogsignal entsprechend der digitalen Vorgabe des Mikroprozessors 20 erzeugt, das zur Steuerung der

35 Potentialdifferenz an der Sensorelektrodenanordnung 1 dient. Der in dem Mikroprozessor 20 ablaufende Regelalgorithmus realisiert hier, zusammen mit den Wandlerschaltungen 12, 14 und der Multiplexschaltung 10 einen digitalen Regler, der die Potentiostatschaltung bildet. Ferner ist ein elektronischer Speicher 24 vorgesehen, in dem z. B. Be-

40 triebssparameter der Sensorelektrodenanordnung gespeichert sein können, die vom Mikroprozessor 20 eingelesen werden, um den Regelalgorithmus daran anzupassen.

[0028] In Fig. 2 ist eine detailliertere Darstellung der Schaltungselemente der Betriebselektronik und des Mikro-

45 prozessors dargestellt. Das zentrale Bauteil des Mikroprozessors 20 wird durch einen Mikro-Controller gebildet, der die gewandelten Messsignale aus dem Analog/Digital-Wandler 14 aufnimmt, der wiederum die Signale der Sensorelektrodenanordnung 1 sowie die eines Temperatursen-

50 sors 6 über den Multiplexer 10 aufnimmt. Der Temperatursensor 6 kann den sonst benötigten NTC-Widerstand zur Temperaturkompensation der Sensorkennlinie ersetzen. Ferner sind auf dem Chip ein Digital/Analog-Wandler 12 vor-

55 handen, der die digitalen Steuersignale des Mikroprozessors 20 in analoge Regelsignale für die Steuerung der Potentialdifferenz an der Sensorelektrodenanordnung 1 umsetzt und so die durch den im Mikroprozessor 20 ablaufenden Regel-

algorithmus vorgegebene Regelfunktion der digitalen Potentiostatschaltung realisiert.

[0029] Wird die digitale Schnittstelle der in Fig. 2 dargestellten Schaltung als Ethernet-Schnittstelle ausgelegt, so ist eine komplette Steuerung und Überwachung des digitalen elektrochemischen Sensors über ein Intranet oder Internet Firmen- oder weltweit möglich. Die Versorgungsspannung 60 für den Sensor kann ebenfalls aus dem Ethernetanschluss entnommen werden.

[0030] Mit dem dargestellten Aufbau können die einzelnen elektrochemischen Sensoren sehr kompakt aufgebaut

werden, da die gesamte Betriebs- und Auswertelektronik extrem platzsparend auf einem Chip untergebracht ist, der über eine digitale Schnittstelle mit einer Zentraleinheit verbunden ist. Ferner kann jeder Sensor flexibel auf Veränderungen reagieren, da die Regelfunktion der Potentiostatschaltung nicht durch den hardwaremäßigen Aufbau einer Schaltung, wie bei analogen Potentiostatschaltungen, vorgegeben ist, sondern durch die von dem Regelalgorithmus im Mikroprozessor erzeugten Regelsignale, wobei der Regelalgorithmus so flexibel ausgelegt sein kann, dass sich die Regelfunktion an veränderte Umweltbedingungen, alterungsbedingte Veränderungen in der Sensorelektrodenanordnung und dergleichen anpasst.

5

10

20

25

30

35

40

## Patentansprüche

15

1. Elektrochemischer Sensor, mit einer Sensorelektrodenanordnung, einer auf einem Chip integrierten Betriebselektronik zum Betreiben der Sensorelektrodenanordnung und zur Aufbereitung davon empfangener elektrischer Signale, wobei die Betriebselektronik eine Potentiostatschaltung umfasst, und mit einem Mikroprozessor, der die von der Betriebselektronik aufbereiteten Signale aufnimmt und weiterverarbeitet, **durch gekennzeichnet**, dass die Potentiostatschaltung als digitale Reglerschaltung aufgebaut ist, deren Regelfunktion von dem Mikroprozessor (20) gesteuert wird, und dass der Mikroprozessor (20) ebenfalls auf dem Chip der Betriebselektronik integriert ist.
2. Elektrochemischer Sensor nach Anspruch 1, **durch gekennzeichnet**, dass ein Speicher (24) vorhanden ist, in dem Betriebsparameter der Sensorelektrodenanordnung (1-4) gespeichert sind, und dass der Mikroprozessor (20) so vorbereitet ist, die Parameter aus dem Speicher (24) einzulesen und den Regelalgorithmus davon abhängig auszuführen.
3. Elektrochemischer Sensor nach Anspruch 1 oder 2, **durch gekennzeichnet**, dass der Mikroprozessor (20) so vorbereitet ist, vor Inbetriebnahme des Sensors und/oder in regelmäßigen Abständen Betriebsparameter der Sensorelektrodenanordnung (1-4) durch Ausführen von Testfunktionen zu bestimmen und den Regelalgorithmus daran anzupassen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

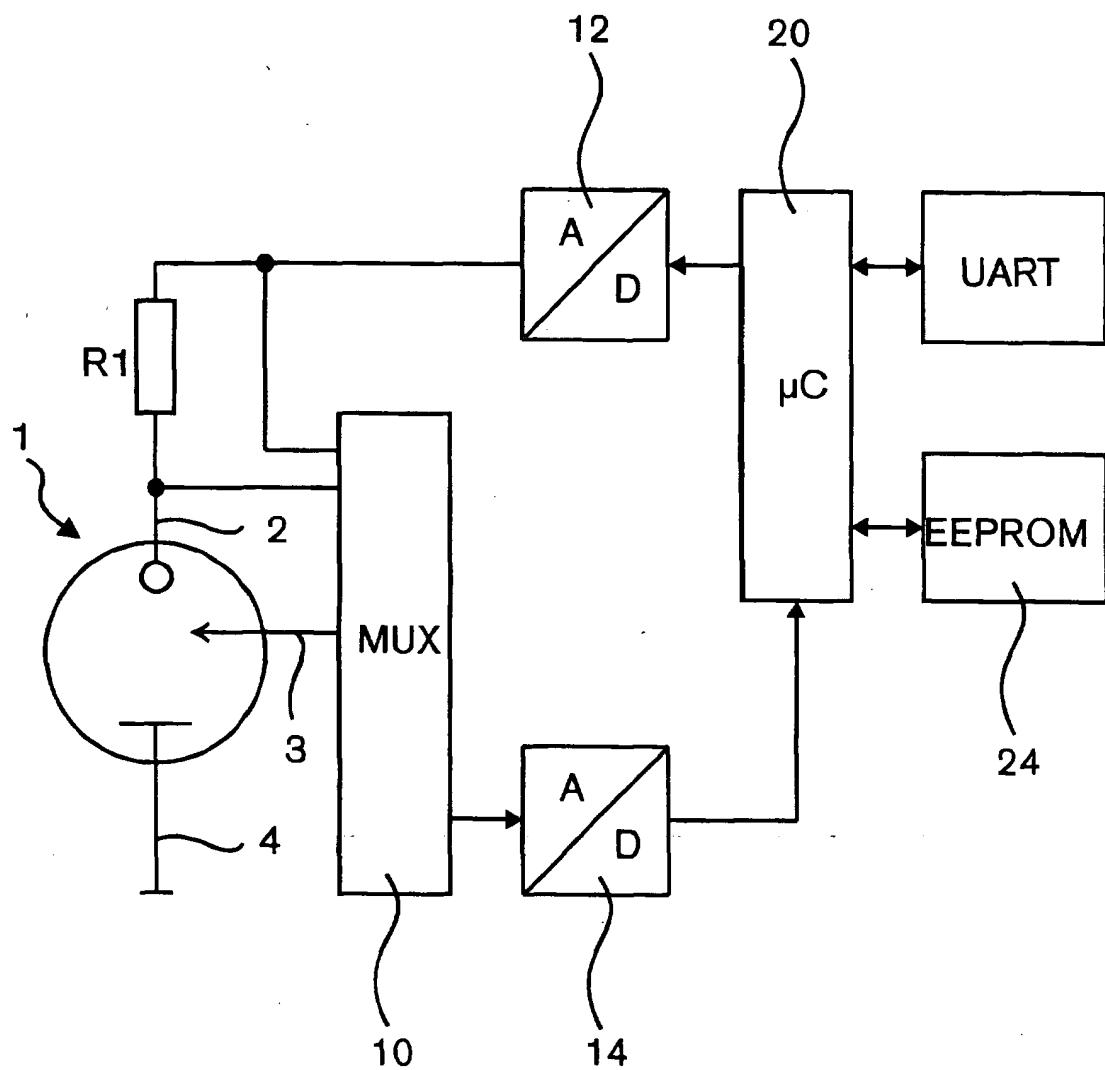


Fig. 1

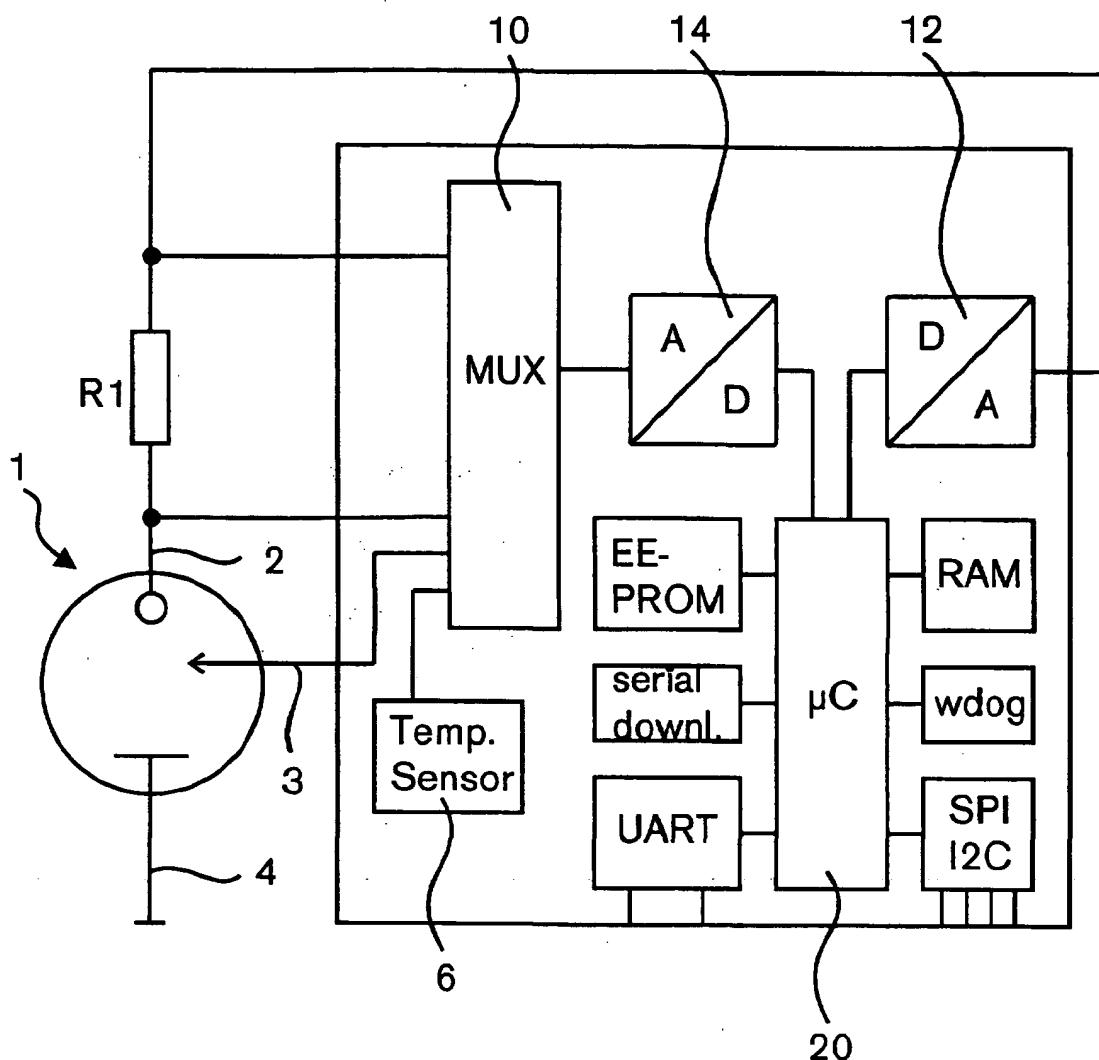


Fig. 2

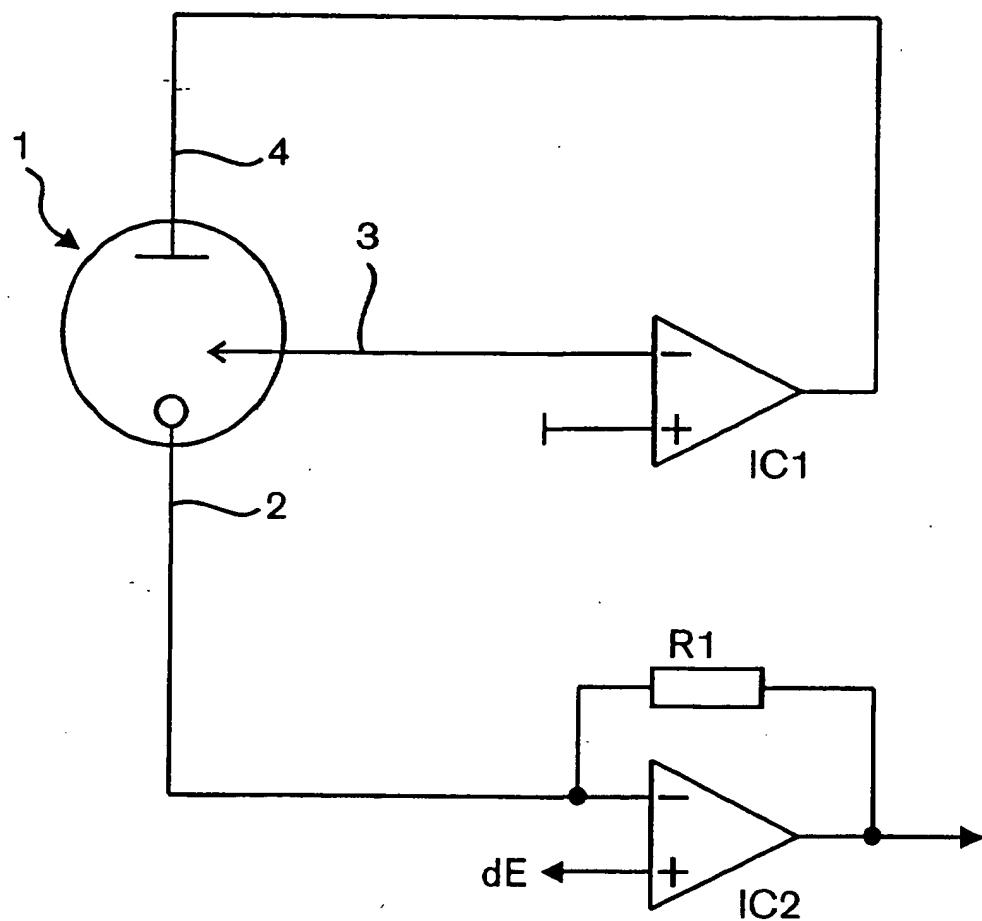


Fig. 3 (Stand der Technik)